

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 102 51 491.7

**Anmeldetag:** 4. November 2002

**Anmelder/Inhaber:** Basell Polyolefine GmbH, Wesseling/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung von Katalysator-  
zusammensetzungen mit verbesserter Aktivität

**IPC:** C 08 F 4/06

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der  
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 27. Mai 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Hiebinger

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

## Verfahren zur Herstellung von Katalysatorzusammensetzungen mit verbesserter Aktivität

### Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung einer Katalysatorzusammensetzung zur Olefinpolymerisation, bei dem man in einem ersten Schritt durch Kontaktieren von mindestens einem Träger, mindestens einer organischen Verbindung mit mindestens einer aktiven Wasserstoff enthaltenden funktionellen Gruppe, mindestens einer Organometallverbindung und mindestens einer Organoübergangsmetallverbindung einen Katalysatorfeststoff herstellt, diesen dann in  
10 einem zweiten Schritt mit mindestens einer Organoaluminiumverbindung in Kontakt bringt und die Mischung anschließend ohne weitere Aufarbeitung zur Polymerisation einsetzt. Weiterhin betrifft die Erfindung Katalysatorsysteme zur Polymerisation von Olefinen, enthaltend solche Katalysatorzusammensetzungen, deren Verwendung zur Polymerisation von Olefinen und Verfahren zur Polymerisation von Olefinen.

15

Organoübergangsmetallverbindungen wie Metallocenkomplexe sind als Katalysatoren für die Olefinpolymerisation von großem Interesse, weil sich mit ihnen Polyolefine synthetisieren lassen, die mit herkömmlichen Ziegler-Natta-Katalysatoren nicht zugänglich sind. Beispielsweise führen solche Single-Site-Katalysatoren zu Polymeren mit einer engen Molmassenverteilung und einem  
20 einheitlichen Comonomereinbau. Damit diese bei Polymerisationsverfahren in der Gasphase oder in Suspension erfolgreich eingesetzt werden können, ist es oftmals von Vorteil, daß die Metallocene in Form eines Feststoffs eingesetzt werden, d.h. daß sie auf einen festen Träger aufgebracht werden. Weiterhin sollten die geträgerten Katalysatoren eine hohe Produktivität aufweisen und zu Polymerisaten mit guter Morphologie führen.

25

Damit Organoübergangsmetallverbindungen wie Metallocenkomplexe als Katalysatoren für die Olefinpolymerisation wirksam sind, ist es notwendig, diese mit weiteren, als Cokatalysatoren dienenden Verbindungen umzusetzen. Eine häufig eingesetzte Klasse von Cokatalysatoren sind Alumoxane wie Methylalumoxan (MAO). Diese haben allerdings den Nachteil, daß sie in hohem  
30 Überschuß eingesetzt werden müssen. Weiterhin können als Cokatalysatoren auch Verbindungen eingesetzt werden, die Organoübergangsmetallverbindungen in kationische Komplexe überführen, wobei diese in stöchiometrischen oder nahezu stöchiometrischen Verhältnissen eingesetzt werden können.

35 In der WO 99/40129, der WO 00/62928 und WO 01/47635 werden beispielsweise Katalysatorsysteme offenbart, die durch Kontaktieren eines Trägers, einer organischen Verbindung mit einer aktiven Wasserstoff enthaltenden funktionellen Gruppe, einer Organometallverbindung und einer Organoübergangsmetallverbindung erhältlich sind. Die Katalysatorsysteme weisen eine

40

relativ hohe Polymerisationsaktivität auf und führen zu Polymeren mit einer guten Polymorphologie.

5 Die EP-A 1 153 938 beschreibt Katalysatorsysteme, bei denen zunächst ein modifizierter Träger durch Umsetzung von Trägerpartikeln mit einer Organometallverbindung und einer organischen Verbindung mit aktiven Wasserstoff enthaltenden funktionellen Gruppen oder einer Lewis-Base hergestellt wird. Der modifizierte Träger wird dann mit einer Organoübergangsmetallverbindung und einer weiteren Organometallverbindung in Kontakt gebracht.

10 Es besteht jedoch das Bedürfnis, unter Verwendung der gleichen Einsatzstoffe bei unverändert guter Morphologie der Polymere eine weiter gesteigerte Aktivität der Katalysatorsysteme zu erreichen.

15 Der Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung einer Katalysatorzusammensetzungen zur Olefinpolymerisation zu finden, das Katalysatorsysteme mit einer erhöhten Polymerisationsaktivität zugänglich macht, ohne zu Nachteilen bei der Polymorphologie zu führen.

20 Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung einer Katalysatorzusammensetzung zur Olefinpolymerisation gefunden, bei dem man in einem ersten Schritt durch Kontaktieren von

A) mindestens einem Träger,

25 B) mindestens einer organischen Verbindung mit mindestens einer aktiven Wasserstoff enthaltenden funktionellen Gruppe,

C) mindestens eine Organometallverbindung und

30 D) mindestens einer Organoübergangsmetallverbindung

einen Katalysatorfeststoff herstellt, diesen dann in einem zweiten Schritt mit

E) mindestens einer Organoaluminiumverbindung der allgemeinen Formel (I)

35



(I)

in der

40

$R^1$  C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Aryl, Halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, Halogen-C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy oder Halogen-C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl, Halogen-C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkyl oder Halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy ist und

5  $R^2$  und  $R^3$  gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Aryl, Halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, Halogen-C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy oder Halogen-C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl, Halogen-C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkyl oder Halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy bedeuten,

10 in Kontakt bringt und diese Mischung dann ohne weitere Aufarbeitung zur Polymerisation einsetzt, wobei zur Herstellung des Katalysatorfeststoffs, der mit der Organoaluminiumverbindung E) in Kontakt gebracht wird, zusätzlich zu den Komponenten A), B), C) und D) noch

F) mindestens eine Lewis-Base

15

verwendet werden kann.

Weiterhin wurden Katalysatorsysteme zur Polymerisation von Olefinen, enthaltend solche Katalysatorzusammensetzungen, die Verwendung der Katalysatorzusammensetzungen bzw. der Katalysatorsysteme zur Polymerisation von Olefinen und Verfahren zur Polymerisation von Olefinen gefunden.

25 Die erfindungsgemäß hergestellten Katalysatorzusammensetzungen eignen sich zur Polymerisation von Olefinen und vor allem zur Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen, d.h. Kohlenwasserstoffen mit endständigen Doppelbindungen. Geeignete Monomere können funktionalisierte olefinisch ungesättigte Verbindungen wie Ester- oder Amidderivate der Acryl- oder Methacrylsäure, beispielsweise Acrylate, Methacrylate oder Acrylnitril sein. Bevorzugt sind unpolare olefinische Verbindungen, worunter auch arylsubstituierte  $\alpha$ -Olefine fallen. Besonders bevorzugte  $\alpha$ -Olefine sind lineare oder verzweigte C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-1-Alkene, insbesondere lineare C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-1-Alkene wie Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Decen oder verzweigte C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-1-Alkene wie 4-Methyl-1-penten, konjugierte und nicht konjugierte Diene wie 1,3-Butadien, 1,4-Hexadien oder 1,7-Octadien oder vinylaromatische Verbindungen wie Styrol oder substituiertes Styrol.

35 Geeignete Olefine sind auch solche, bei denen die Doppelbindung Teil einer cyclischen Struktur ist, die ein oder mehrere Ringsysteme aufweisen kann. Beispiele hierfür sind Cyclopenten, Norbornen, Tetracyclododecen oder Methylnorbornen oder Diene wie 5-Ethyliden-2-norbornen, Norbornadien oder Ethylnorbornadien.

Es können auch Gemische aus zwei oder mehreren Olefinen polymerisiert werden.

Insbesondere lassen sich die erfindungsgemäßen Katalysatorzusammensetzungen zur Polymerisation oder Copolymerisation von Ethylen oder Propylen einsetzen. Als Comonomere bei der Ethylenpolymerisation werden bevorzugt  $C_3$ - $C_8$ - $\alpha$ -Olefine, insbesondere 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen und/oder 1-Octen verwendet. Bevorzugte Comonomere bei der Propylenpolymerisation sind Ethylen und/oder 1-Buten.

Als Komponente A) wird bei der Herstellung des Katalysatorfeststoffs ein Träger eingesetzt. Vorzugsweise werden feinteilige Träger verwendet, die ein beliebiger organischer oder anorganischer, inerte Feststoff sein können. Insbesondere kann die Trägerkomponente A) ein poröser Träger wie Talk, ein Schichtsilikat, ein anorganisches Oxid oder ein feinteiliges Polymerpulver sein.

Als Träger geeignete anorganische Oxide finden sich in den Gruppen 2, 3, 4, 5, 13, 14, 15 und 16 des Periodensystems der Elemente. Bevorzugt sind Oxide oder Mischoxide der Elemente Calcium, Aluminium, Silicium, Magnesium oder Titan sowie entsprechende Oxid-Mischungen. Andere anorganische Oxide, die allein oder in Kombination mit den zuletzt genannten oxidischen Trägern eingesetzt werden können, sind z.B.  $ZrO_2$  oder  $B_2O_3$ . Bevorzugte Oxide sind Siliciumdioxid, insbesondere in Form eines Kieselgels oder einer pyrogenen Kieselsäure, oder Aluminiumoxid. Ein bevorzugtes Mischoxid ist beispielsweise calciniertes Hydrotalcit.

Die verwendeten Trägermaterialien weisen vorzugsweise eine spezifische Oberfläche im Bereich von 10 bis 1000  $m^2/g$ , bevorzugt von 50 bis 500  $m^2/g$  und insbesondere von 200 bis 400  $m^2/g$  und ein Porenvolumen im Bereich von 0,1 bis 5  $ml/g$ , bevorzugt von 0,5 bis 3,5  $ml/g$  und insbesondere von 0,8 bis 3,0  $ml/g$  auf. Die mittlere Partikelgröße der feinteiligen Träger liegt in der Regel im Bereich von 1 bis 500  $\mu m$ , bevorzugt von 5 bis 350  $\mu m$  und insbesondere von 10 bis 100  $\mu m$ .

Der anorganische Träger kann einer thermischen Behandlung z.B. zur Entfernung von adsorbiertem Wasser unterzogen werden. Eine solche Trocknungsbehandlung wird in der Regel bei Temperaturen im Bereich von 80 bis 300°C, vorzugsweise von 100 bis 200°C durchgeführt, wobei die Trocknung bevorzugt unter Vakuum und/oder in einem Inertgasstrom, beispielsweise mit Stickstoff oder Argon, erfolgt. Der anorganische Träger kann auch calciniert werden, wobei dann durch eine Behandlung bei Temperaturen von 200 bis 1000°C die Konzentration der OH-Gruppen auf der Oberfläche eingestellt und gegebenenfalls die Struktur des Festkörpers verändert wird. Der Träger kann weiterhin chemisch behandelt werden, wobei übliche Trocknungsmittel wie Metallalkyle, bevorzugt Aluminiumalkyle, Chlorsilane oder  $SiCl_4$ , aber auch Methylalumoxan zum Einsatz kommen können. Entsprechende Behandlungsmethoden werden zum Beispiel in WO 00/31090 beschrieben.

Das anorganische Trägermaterial kann auch chemisch modifiziert werden. Beispielsweise führt die Behandlung von Kieselgel mit  $\text{NH}_4\text{SiF}_6$  zur Fluorierung der Kieselgeloberfläche oder die Behandlung von Kieselgelen mit Silanen, die stickstoff-, fluor- oder schwefelhaltige Gruppen enthalten, ergibt entsprechend modifizierte Kieselgeloberflächen.

5

Weitere mögliche Trägermaterialien sind feinteilige Polymerpulver, beispielsweise aus Polyolefinen wie Polyethylen oder Polypropylen oder aus Polystyrol. Sie sollten vorzugsweise vor dem Einsatz von anhaftender Feuchtigkeit, Lösemittelresten oder anderen Verunreinigungen durch entsprechende Reinigungs- oder Trocknungsoperationen befreit werden. Es können auch funktionalisierte Polymerträger, z. B. auf Basis von Polystyrolen, eingesetzt werden, über deren funktionelle Gruppen, zum Beispiel Ammonium- oder Hydroxylgruppen, mindestens eine der Katalysatorkomponenten fixiert werden kann bzw. deren funktionelle Gruppen gleichzeitig als Komponenten B) oder F) wirken können.

Als Komponente B) wird zur Herstellung des Katalysatorfeststoffs mindestens eine organische Verbindung verwendet, die mindestens eine aktiven Wasserstoff enthaltende funktionelle Gruppe enthält. Beispiele für geeignete funktionelle Gruppen sind Hydroxylgruppen, primäre und sekundäre Aminogruppen, Mercaptogruppen, Silanolgruppen, Carboxylgruppen, Amidogruppen oder Imidogruppen, wobei Hydroxylgruppen bevorzugt sind.

20

Bevorzugte Verbindungen B) sind insbesondere solche der allgemeinen Formel (II)



25

worin

A ein Atom der 13., 14. oder 15. Hauptgruppe des Periodensystems oder eine aus 2 bis 20 Kohlenstoffatomen bestehende Gruppierung, vorzugsweise ein Atom der 13. Hauptgruppe des Periodensystems, insbesondere Bor oder Aluminium, oder ein teilweise oder vollständig halogenierte  $\text{C}_1\text{--C}_{20}$ -Alkyl- oder  $\text{C}_6\text{--C}_{40}$ -Aryl-Gruppierung ist und besonders bevorzugt für ein Atom der 13. Hauptgruppe des Periodensystems, bevorzugt Bor oder Aluminium und insbesondere Bor steht,

30

$\text{R}^4$  gleich oder verschieden ist und unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen,  $\text{C}_1\text{--C}_{20}$ -Alkyl,  $\text{C}_1\text{--C}_{20}$ -Halogenalkyl,  $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ -Alkoxy,  $\text{C}_6\text{--C}_{20}$ -Aryl,  $\text{C}_6\text{--C}_{20}$ -Halogenaryl,  $\text{C}_6\text{--C}_{20}$ -Aryloxy,  $\text{C}_7\text{--C}_{40}$ -Arylalkyl,  $\text{C}_7\text{--C}_{40}$ -Halogenarylalkyl,  $\text{C}_7\text{--C}_{40}$ -Alkylaryl oder  $\text{C}_7\text{--C}_{40}$ -Halogenalkylaryl steht oder  $\text{R}^4$  eine  $\text{OSiR}_3^5$ -Gruppe ist, worin

40

$R^5$  gleich oder verschieden ist und Wasserstoff, Halogen  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{20}$ -Halogenalkyl,  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkoxy,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Halogenaryl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryloxy,  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkyl,  $C_7$ - $C_{40}$ -Halogenarylalkyl,  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkylaryl oder  $C_7$ - $C_{40}$ -Halogenalkylaryl bedeutet,

5

und  $R^4$  bevorzugt für Wasserstoff, Halogen,  $C_6$ - $C_{14}$ -Aryl,  $C_6$ - $C_{14}$ -Halogenaryl,  $C_1$ - $C_{14}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{14}$ -Halogenalkyl,  $C_7$ - $C_{30}$ -Arylalkyl,  $C_7$ - $C_{30}$ -Halogenarylalkyl,  $C_7$ - $C_{30}$ -Alkylaryl oder  $C_7$ - $C_{30}$ -Halogenalkylaryl und

10

besonders bevorzugt für  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl,  $C_6$ - $C_{10}$ -Halogenaryl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkyl,  $C_7$ - $C_{20}$ -Alkylaryl oder  $C_7$ - $C_{20}$ -Halogenalkylaryl steht,

y mindestens 1 ist und bevorzugt 1 bis 5, insbesondere 1 oder 2 und ganz besonders bevorzugt 1 bedeutet und

15

x eine ganze Zahl von 0 bis 41 ist, wobei x besonders bevorzugt gleich 2 ist, wenn y 1 bedeutet, oder gleich 1 ist, wenn y 2 bedeutet.

Beispiele für bevorzugte Verbindung der Formel (II) sind Borinsäuren der Formel  $R^4_2B(OH)$  oder Boronsäuren der Formel  $R^4B(OH)_2$ .

20

Besonders bevorzugte Komponenten B) sind auch Verbindungen mit teilweise oder vollständig fluorierten Arylgruppierungen wie Pentafluorphenol oder Nonafluordiphenyl-1-ol oder Dihydroxooctafluordiphenyl. Solche Verbindungen B) können auch in Form eines Addukt mit 1 bis 10 Teilen Wasser eingesetzt werden. Bevorzugt handelt es sich dann um Verbindungen, die zwei OH-Gruppen enthalten, beispielsweise 4,4'-Dihydroxyoctafluorodiphenyl-(s·H<sub>2</sub>O), 1,2-Dihydroxyoctafluorodiphenyl-(s·H<sub>2</sub>O), 1,8-Dihydroxyhexafluoronaphtalin-(s·H<sub>2</sub>O) oder 1,2-Dihydroxyhexafluoronaphtalin-(s·H<sub>2</sub>O), wobei s eine Zahl von 1 bis 10 ist.

25

Weiterhin wird bei der Herstellung des Katalysatorfeststoffs als Komponente C) mindestens eine Organometallverbindung eingesetzt.

30

Geeignete Organometallverbindungen C) sind solche der allgemeinen Formel (III),



35

in der

$M^1$  ein Alkali-, ein Erdalkalimetall oder ein Metall der 13. Gruppe des Periodensystems, d.h. Bor, Aluminium, Gallium, Indium oder Thallium bedeutet,

40

$R^6$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - $C_{15}$ -Aryl, Halogen- $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl, Halogen- $C_6$ - $C_{15}$ -Aryl,  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkyl,  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkylaryl,  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkoxy oder Halogen- $C_7$ - $C_{40}$ -Alkylaryl, Halogen- $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkyl oder Halogen- $C_1$ - $C_{10}$ -Alkoxy,

5  $R^7$  und  $R^8$  Wasserstoff, Halogen,  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - $C_{15}$ -Aryl, Halogen- $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl, Halogen- $C_6$ - $C_{15}$ -Aryl,  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkyl,  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkylaryl,  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkoxy oder Halogen- $C_7$ - $C_{40}$ -Alkylaryl, Halogen- $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkyl oder Halogen- $C_1$ - $C_{10}$ -Alkoxy,

10  $r$  eine ganze Zahl von 1 bis 3  
und

15  $s$  und  $t$  ganze Zahlen von 0 bis 2 bedeuten, wobei die Summe  $r+s+t$  der Wertigkeit von  $M^1$  entspricht.

Von den Metallverbindungen der allgemeinen Formel (III) sind diejenigen bevorzugt, in denen

$M^1$  Lithium, Bor, Magnesium oder Aluminium bedeutet und

20  $R^6$ ,  $R^7$  und  $R^8$  für  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl stehen.

25 Besonders bevorzugte Metallverbindungen der Formel (III) sind n-Butyllithium, n-Butyl-n-octylmagnesium, n-Butyl-n-heptylmagnesium, Triphenylaluminium, Triisoprenaluminium, Tri-n-octylaluminium, Tri-n-hexylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Tri-iso-butylaluminium, Tri-n-propylaluminium, Tri-iso-propylaluminium, Triethylaluminium, Trispentafluorphenylboran und Trimethylaluminium und Mischungen davon.

30 Es können auch Mischungen verschiedener Metallverbindungen der Formel (III) eingesetzt werden.

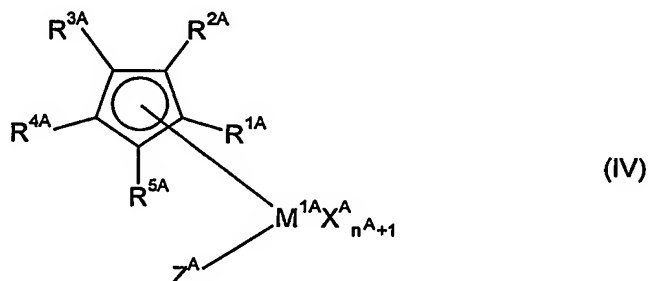
35 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zur Herstellung des Katalysatorfeststoffs als Komponente C) eine Mischung aus mindestens zwei unterschiedlichen Organometallverbindungen eingesetzt. Hierbei kann es sich um eine Mischung aus mindestens einer Aluminium enthaltenden Organometallverbindung und mindestens einer Bor enthaltenden Organometallverbindung handeln. Die Komponente C) kann jedoch auch mindestens zwei unterschiedliche Aluminium enthaltende Organometallverbindungen enthalten. Weiterhin können auch Mischungen unterschiedlicher Aluminium enthaltenden Organometallverbindungen zusammen mit Bor enthaltenden Organometallverbindungen als Komponente C) bei der Herstellung des Katalysatorfeststoffs eingesetzt werden.



Weiterhin ist es auch möglich, bei der Herstellung des Katalysatorfeststoffs die Komponente C) oder Teile der Komponenten C) portionsweise in mehreren Schritten zuzugeben, d.h. es kann eine mehrmalige Zugabe von einzelnen Organometallverbindungen oder Mischungen von Organometallverbindungen erfolgen. Man kann z.B. zunächst eine Organometallverbindung oder eine Mischung von Organometallverbindungen mit einer der anderen Komponenten in Kontakt bringen, und dann diese Mischung mit den weiteren Komponenten zusammengeben, wobei auch eine oder mehrere der anderen Komponenten mit einer oder mehreren der Organometallverbindungen vorbehandelt worden sein kann. Möglich ist jedoch beispielsweise auch eine mehrmalige Zugabe einer oder mehrerer der Organometallverbindungen zu der Gesamtmischung.

Als Organoübergangsmetallverbindung D) kommen prinzipiell alle organische Gruppen enthaltenden Verbindungen der Übergangsmetalle der 3. bis 12. Gruppe des Periodensystems oder der Lanthaniden in Betracht, die bevorzugt nach Reaktion mit den Komponenten A) bis C) für die Olefinpolymerisation aktive Katalysatoren bilden. Üblicherweise handelt es sich hierbei um Verbindungen, bei denen mindestens ein ein- oder mehrzähniger Ligand über Sigma- oder Pi-Bindung an das Zentralatom gebunden ist. Als Liganden kommen sowohl solche in Betracht, die Cyclopentadienylreste enthalten, als auch solche, die frei von Cyclopentadienylresten sind. In Chem. Rev. 2000, Vol. 100, Nr. 4 wird eine Vielzahl solcher für die Olefinpolymerisation geeigneter Verbindungen D) beschrieben. Weiterhin sind auch mehrkernige Cyclopentadienylkomplexe für die Olefinpolymerisation geeignet.

Geeignete Organoübergangsmetallverbindungen D) sind insbesondere solche mit mindestens einem Cyclopentadienyltyp-Liganden, wobei die mit zwei Cyclopentadienyltyp-Liganden gemeinhin als Metallocenkomplexe bezeichnet werden. Von den Organoübergangsmetallverbindungen D) mit mindestens einem Cyclopentadienyltyp-Liganden eignen sich besonders solche der allgemeinen Formel (IV)



in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

$M^{1A}$ 

Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän oder Wolfram, sowie Elemente der 3. Gruppe des Periodensystems und der Lanthaniden,

5  $X^{1A}$ 

gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenyl,  $C_6$ - $C_{15}$ -Aryl,  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkylaryl,  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkyl,  $-OR^{6A}$  oder  $-NR^{6A}R^{7A}$  bedeuten oder zwei Reste  $X^A$  miteinander verbunden sind und beispielsweise für einen substituierten oder unsubstituierten Dienliganden, insbesondere einen 1,3-Dienliganden, oder eine Biaryloxygruppierung stehen, wobei

10

 $R^{6A}$  und  $R^{7A}$ 

$C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - $C_{15}$ -Aryl,  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkyl,  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkylaryl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 16 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 21 C-Atomen im Arylrest ist,

15

 $n^A$ 

1, 2 oder 3 ist, wobei  $n^A$  entsprechend der Wertigkeit von M den Wert aufweist, bei dem der Metallocenkomplex der allgemeinen Formel (IV) ungeladen vorliegt,

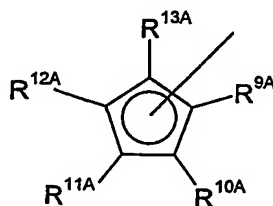
20  $R^{1A}$  bis  $R^{5A}$ 

unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{22}$ -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, die ihrerseits durch  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl substituiert sein können,  $C_2$ - $C_{22}$ -Alkenyl,  $C_6$ - $C_{22}$ -Aryl,  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkyl,  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkylaryl,  $-NR^{8A}_2$ ,  $-N(SiR^{8A}_3)_2$ ,  $-OR^{8A}$ ,  $-OSiR^{8A}_3$ ,  $-SiR^{8A}_3$ , wobei die Reste  $R^{1A}$  bis  $R^{5A}$  auch durch Halogen substituiert sein können und/oder je zwei Reste  $R^{1A}$  bis  $R^{5A}$ , insbesondere benachbarte Reste, mit den sie verbindenden Atomen zu einem bevorzugt fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring oder einem bevorzugt fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Heterocyclus, welcher mindestens ein Atom aus der Gruppe N, P, O oder S enthält, verbunden sein können, wobei

25

30  $R^{8A}$ 

gleich oder verschieden  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_{10}$ -Cycloalkyl,  $C_6$ - $C_{15}$ -Aryl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy oder  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryloxy sein kann und

35  $Z^A$ für  $X^A$  oder

steht,

wobei die Reste

40

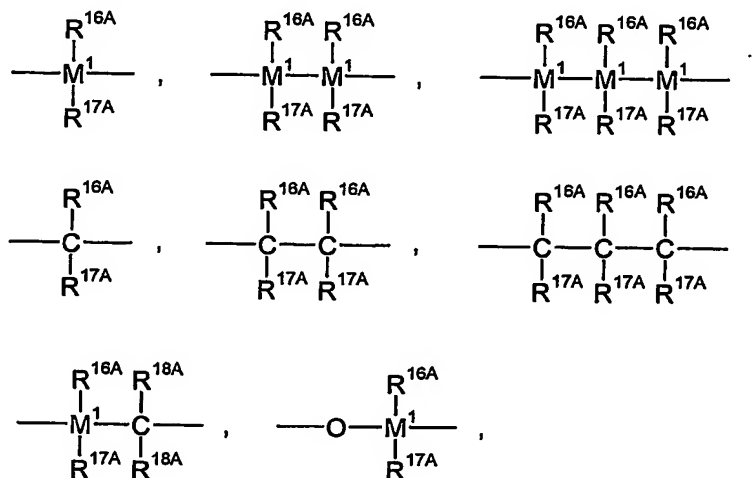
$R^{9A}$  bis  $R^{13A}$ 

unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{22}$ -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, die ihrerseits durch  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl substituiert sein können,  $C_2$ - $C_{22}$ -Alkenyl,  $C_6$ - $C_{22}$ -Aryl,  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkyl,  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkylaryl,  $-NR^{14A}_2$ ,  $-N(SiR^{14A}_3)_2$ ,  $-OR^{14A}$ ,  $-OSiR^{14A}_3$ ,  $-SiR^{14A}_3$ , wobei die Reste  $R^{1A}$  bis  $R^{5A}$  auch durch Halogen substituiert sein können und/oder je zwei Reste  $R^{1A}$  bis  $R^{5A}$ , insbesondere benachbarte Reste, mit den sie verbindenden Atomen zu einem bevorzugt fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring oder einem bevorzugt fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Heterocyclus, welcher mindestens ein Atom aus der Gruppe N, P, O oder S enthält, verbunden sein können, wobei

 $R^{14A}$ 

gleich oder verschieden  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_{10}$ -Cycloalkyl,  $C_6$ - $C_{15}$ -Aryl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy oder  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryloxy sein kann,

oder wobei die Reste  $R^{4A}$  und  $Z^A$  gemeinsam eine Gruppierung  $-R^{15A}_vA-A^A-$  bilden, in der

 $R^{15A}$ 

$-BR^{16A}-$ ,  $-(BNR^{16A}R^{17A})-$ ,  $-AlR^{16A}-$ ,  $-Ge-$ ,  $-Sn-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  
 $-SO-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-NR^{16A}-$ ,  $-CO-$ ,  $-PR^{16A}-$  oder  $-(POR^{16A})-$  ist,

wobei

$R^{16A}$ ,  $R^{17A}$  und  $R^{18A}$  gleich oder verschieden sind und jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Trimethylsilylgruppe, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylgruppe, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Fluoralkylgruppe, eine  $C_6$ - $C_{10}$ -Fluorarylgruppe, eine  $C_6$ - $C_{10}$ -Arylgruppe, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkoxygruppe, eine  $C_7$ - $C_{15}$ -Alkylaryloxygruppe, eine  $C_2$ - $C_{10}$ -

Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenylgruppe oder eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylarylgruppe bedeuten oder wobei zwei benachbarte Reste jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen 4 bis 15 C-Atome aufweisenden gesättigten oder ungesättigten Ring bilden, und

5

M<sup>2A</sup>

Silicium, Germanium oder Zinn, bevorzugt Silicium ist,

A<sup>A</sup>

—O—, —S—, —NR<sup>19A</sup>—, —PR<sup>19A</sup>—, —O—R<sup>19A</sup>, —NR<sup>19A</sup><sub>2</sub>, —PR<sup>19A</sup><sub>2</sub>

10

oder ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, heterocyclisches Ringsystem bedeutet, mit

R<sup>19A</sup>

unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylaryl oder —Si(R<sup>20A</sup>)<sub>3</sub>,

15

R<sup>20A</sup>

Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Aryl, das seinerseits mit C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen substituiert sein kann oder C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl,

V<sup>A</sup>

20

1 oder, falls A<sup>A</sup> ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, heterocyclisches Ringsystem ist, 1 oder 0

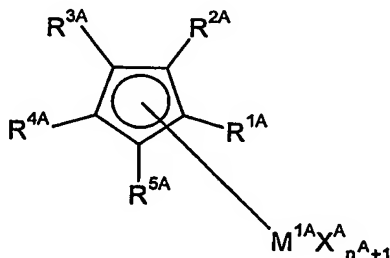
oder wobei die Reste R<sup>4A</sup> und R<sup>12A</sup> gemeinsam eine Gruppierung —R<sup>15A</sup>— bilden.

Bevorzugt sind die Reste X<sup>A</sup> in der allgemeinen Formel (IV) gleich, bevorzugt Fluor, Chlor, Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-Alkyl oder Arylalkyl, insbesondere Chlor, Methyl oder Benzyl.

25

Von den Organoübergangsmetallverbindungen der allgemeinen Formel (IV) sind

30



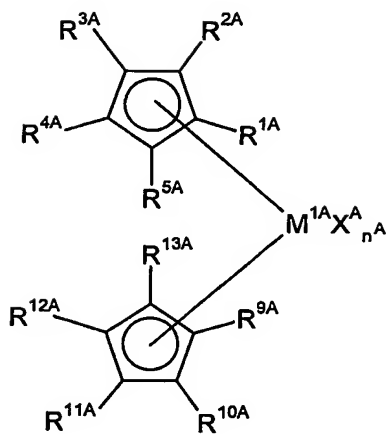
(IVa),

35

40

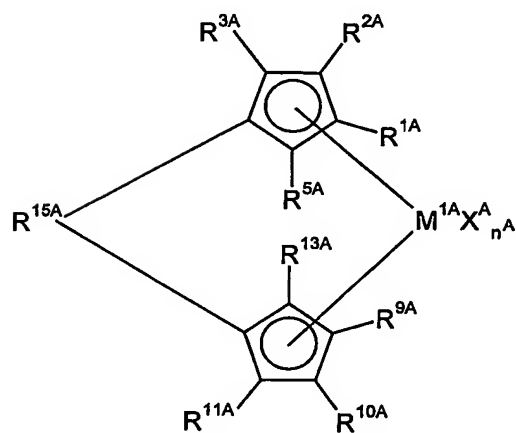
12

5



(IVb),

10

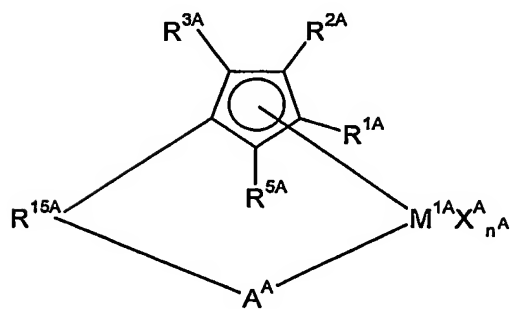


(IVc) und

15

20

25



(IVd)

30

bevorzugt.

Von den Verbindungen der Formel (IVa) sind insbesondere diejenigen bevorzugt, in denen

35

 $M^{1A}$ 

Titan oder Chrom,

 $X^A$ Chlor, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Phenyl, Alkoxy oder Aryloxy

40

$n^A$  die Zahl 1 oder 2 und

$R^{1A}$  bis  $R^{5A}$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl bedeuten oder zwei benachbarte Reste  $R^{1A}$  bis  $R^{5A}$  mit den sie verbindenden Atomen einen substituierten oder unsubstituierten ungesättigten sechsgliedrigen Ring bilden.

Von den Metallocenen der Formel (IVb) sind als bevorzugt diejenigen zu nennen, bei denen

$M^{1A}$  für Titan, Zirkonium, Hafnium oder Chrom steht,

$X^A$  Chlor,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder Benzyl bedeuten, oder zwei Reste X für einen substituierten oder unsubstituierten Butadienliganden stehen,

$n^A$  1 oder 2, bevorzugt 2 ist oder, falls  $M^{1A}$  für Chrom steht, 0 bedeutet,

$R^{1A}$  bis  $R^{5A}$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl,  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl,  $-NR^{8A}_2$ ,  $-OSiR^{8A}_3$ ,  $-SiR^{8A}_3$  oder  $-Si(R^{8A})_3$  und

$R^{9A}$  bis  $R^{13A}$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl,  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl,  $-NR^{8A}_2$ ,  $-OSiR^{8A}_3$ ,  $-SiR^{8A}_3$  oder  $-Si(R^{8A})_3$

oder jeweils zwei Reste  $R^{1A}$  bis  $R^{5A}$  und/oder  $R^{9A}$  bis  $R^{13A}$  zusammen mit dem Cyclopentadienylring ein Indenyl- oder substituiertes Indenyl-System bedeuten.

Insbesondere sind die Verbindungen der Formel (IVb) geeignet, in denen die Cyclopentadienylreste gleich sind.

Beispiele für besonders geeignete Verbindungen der Formel (IVb) sind

Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Bis(methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Bis(ethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Bis(n-butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Bis(1-n-butyl-3-methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Bis(indenyl)zirkoniumdichlorid,

Bis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid und

Bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid

sowie die entsprechenden Dimethylzirkoniumverbindungen.

Von den Metallocenen der Formel (IVc) sind diejenigen besonders geeignet, in denen

$R^{1A}$  und  $R^{9A}$  gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylgruppen stehen,

5

$R^{5A}$  und  $R^{13A}$  gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, eine Methyl-, Ethyl-, iso-Propyl- oder tert.-Butylgruppe stehen,

$R^{3A}$  und  $R^{11A}$   $C_1$ - $C_4$ -Alkyl und

10

$R^{2A}$  und  $R^{10A}$  Wasserstoff bedeuten

oder

15 zwei benachbarte Reste  $R^{2A}$  und  $R^{3A}$  sowie  $R^{10A}$  und  $R^{11A}$  gemeinsam für 4 bis 44 C-Atome aufweisende gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen,

$R^{15A}$  für  $-M^{2A}R^{16A}R^{17A}-$  oder  $-CR^{16A}R^{17A}-CR^{16A}R^{17A}-$  steht oder  $-BR^{16A}-$  oder  $-BNR^{16A}R^{17A}-$  bedeutet,

20

$M^{1A}$  für Titan, Zirkonium oder Hafnium und

$X^A$  gleich oder verschieden für Chlor,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, Benzyl, Phenyl oder  $C_7$ - $C_{15}$ -Alkylaryloxy stehen.

25

Insbesondere geeignete Verbindungen der Formel (IVc) sind solche der Formel (IVc')

30

35

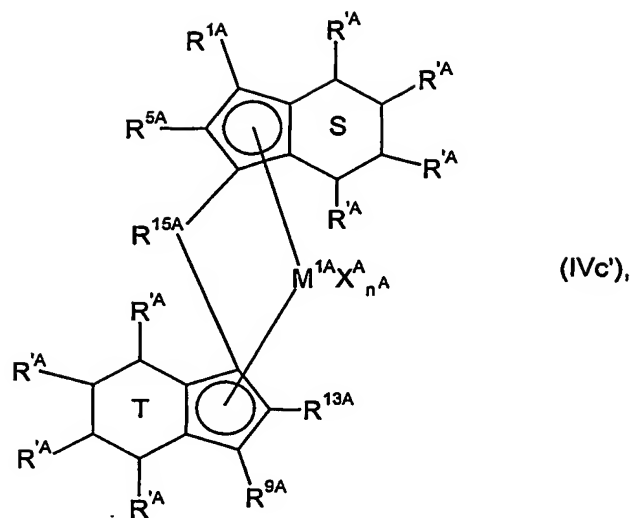
40

15

5

10

15 in der



20

die Reste  $R^{1A}$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl oder  $C_3$ - $C_{10}$ -Cycloalkyl, bevorzugt Methyl, Ethyl, Isopropyl oder Cyclohexyl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl, bevorzugt Phenyl, Naphthyl oder Mesityl,  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkyl,  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkylaryl, bevorzugt 4-tert.-Butylphenyl oder 3,5-Di-tert.-butylphenyl, oder  $C_8$ - $C_{40}$ -Arylalkenyl bedeuten,

$R^{5A}$  und  $R^{13A}$  gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, bevorzugt Methyl, Ethyl, Isopropyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Hexyl oder tert.-Butyl, stehen,

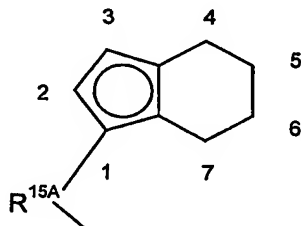
25

und die Ringe S und T gleich oder verschieden, gesättigt, ungesättigt oder teilweise gesättigt sind.

30

Die Indenyl- bzw. Tetrahydroindenylliganden der Metallocene der Formel (IVc') sind bevorzugt in 2-, 2,4-, 4,7-, 2,4,7-, 2,6-, 2,4,6-, 2,5,6-, 2,4,5,6- oder 2,4,5,6,7-Stellung, insbesondere in 2,4-Stellung substituiert, wobei für den Substitutionsort die folgende Nomenklatur gilt:

35



40



Als Komplexverbindungen (IVc') werden bevorzugt verbrückte Bis-Indenyl-Komplexe in der Rac- oder Pseudo-Rac-Form eingesetzt, wobei es sich bei der pseudo-Rac-Form um solche Komplexe handelt, bei denen die beiden Indenyl-Liganden ohne Berücksichtigung aller anderen Substituenten des Komplexes relativ zueinander in der Rac-Anordnung stehen.

5

Beispiele für besonders geeignete Metallocene (IVc) und (IVc') sind u.a.

Dimethylsilandiylbis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid,

10 

Ethylenbis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Ethylenbis(indenyl)zirkoniumdichlorid,

Ethylenbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid,

Tetramethylethylen-9-fluorenylcyclopentadienylzirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

15 

Dimethylsilandiylbis(3-tert.butyl-5-ethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-isopropylindenyl)zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-tert.butylindenyl)zirkoniumdichlorid,

Diethylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirkoniumdibromid,

20 

Dimethylsilandiylbis(3-methyl-5-methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(3-ethyl-5-isopropylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-ethylindenyl)zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid

25 

Methylphenylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid,

Methylphenylsilandiylbis(2-ethyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid,

Diphenylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid,

Diphenylsilandiylbis(2-ethyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid,

Diphenylsilandiylbis(2-methylindenyl)hafniumdichlorid,

30 

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,

35 

Dimethylsilandiylbis(2-i-butyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-(9-phenanthryl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-isopropylindenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2,7-dimethyl-4-isopropylindenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)-zirkoniumdichlorid,

40

- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-[p-trifluormethylphenyl]indenyl)zirkoniumdichlorid,  
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-[3',5'-dimethylphenyl]indenyl)zirkoniumdichlorid,  
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)zirkoniumdichlorid,  
 Diethylsilandiylbis(2-methyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)zirkoniumdichlorid,  
 5 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)zirkoniumdichlorid,  
 Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)zirkoniumdichlorid,  
 Dimethylsilandiylbis(2-isopropyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)zirkoniumdichlorid,  
 Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)zirkoniumdichlorid,  
 Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)zirkoniumdichlorid,  
 10 Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-phenyl-indenyl)-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid,  
 Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-  
 zirkoniumdichlorid,  
 Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-(2-methyl-4-[4'-tert.butylphenyl]-  
 indenyl)zirkoniumdichlorid,  
 15 Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-(2-ethyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-  
 zirkoniumdichlorid,  
 Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-(2-methyl-4-[3',5'-bis-tert.butylphenyl]-  
 indenyl)zirkoniumdichlorid,  
 Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-(2-methyl-4-[1'-naphthyl]indenyl)-  
 20 zirkoniumdichlorid und  
 Ethylen(2-isopropyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-(2-methyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-  
 zirkoniumdichlorid

- sowie die entsprechenden Dimethyl-, Monochloromono(alkylaryloxy)- und Di-(alkylaryloxy)-  
 25 zirkoniumverbindungen.

Bei den Verbindungen der allgemeinen Formel (IVd) sind als besonders geeignet diejenigen zu  
 nennen, in denen

- 30  $M^{1A}$  für Titan oder Zirkonium, insbesondere Titan, und  
 $X^A$  für Chlor,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder Phenyl stehen oder zwei Reste X für einen sub-  
 stituierten oder unsubstituierten Butadienliganden stehen,  
 35  $R^{15A}$  für  $-SiR^{16A}R^{17A}-$  oder  $-CR^{16A}R^{17A}-CR^{16A}R^{17A}-$  und,  
 $A^A$  für  $-O-$ ,  $-S-$  oder  $-NR^{19A}-$  steht,

$R^{1A}$  bis  $R^{3A}$  und  $R^{5A}$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl, bevorzugt Methyl,  $C_3$ - $C_{10}$ -Cycloalkyl,  $C_6$ - $C_{15}$ -Aryl oder  $-\text{Si}(\text{R}^{8A})_3$  stehen, oder wobei zwei benachbarte Reste für 4 bis 12 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen, wobei besonders bevorzugt alle  $R^{1A}$  bis  $R^{3A}$  und  $R^{5A}$  Methyl sind.

5

Eine andere Gruppe von Verbindungen der Formel (IVd), die besonders geeignet sind, die diejenigen in den

10

$M^{1A}$  für Titan oder Chrom bevorzugt in der Oxidationsstufe III und

$X^A$  für Chlor,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder Phenyl stehen oder zwei Reste  $X^A$  für einen substituierten oder unsubstituierten Butadienliganden stehen,

15

$R^{15A}$  für  $-\text{SiR}^{16A}\text{R}^{17A}-$  oder  $-\text{CR}^{16A}\text{R}^{17A}-\text{CR}^{16A}\text{R}^{17A}-$  und,

$A^A$  für  $-\text{O}-\text{R}^{19A}$ ,  $-\text{NR}^{19A}_2$ ,  $-\text{PR}^{19A}_2$  steht,

20

$R^{1A}$  bis  $R^{3A}$  und  $R^{5A}$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_{10}$ -Cycloalkyl,  $C_6$ - $C_{15}$ -Aryl oder  $-\text{Si}(\text{R}^{8A})_3$  stehen, oder wobei zwei benachbarte Reste für 4 bis 12 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen.

25

Die Synthese derartiger Komplexverbindungen kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen, wobei die Umsetzung der entsprechend substituierten, cyclischen Kohlenwasserstoffanionen mit Halogeniden von Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal oder Chrom, bevorzugt ist.

Beispiele für entsprechende Herstellungsverfahren sind u.a. im Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989), 359-370 beschrieben.

30

Weitere geeignete Organoübergangsmetallverbindungen D) sind Metallocene mit mindestens einem Liganden, der aus einem Cyclopentadienyl oder Heterocyclopentadienyl mit einem ankondensierten Heterocyclus gebildet wird, wobei in den Heterocyclen mindestens ein C-Atom durch ein Heteroatom bevorzugt aus der Gruppe 15 oder 16 des Periodensystems und insbesondere durch Stickstoff oder Schwefel ersetzt ist. Derartige Verbindungen sind beispielsweise in der

35

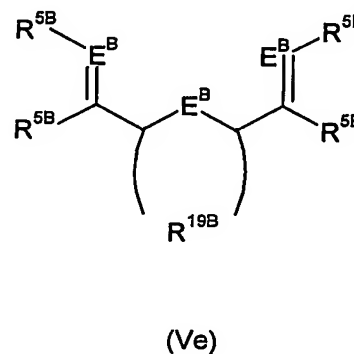
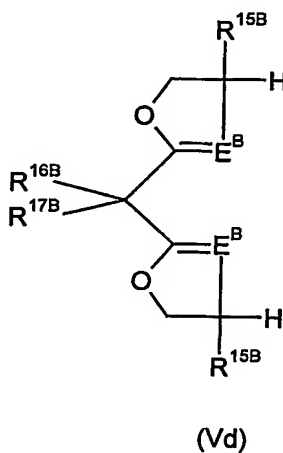
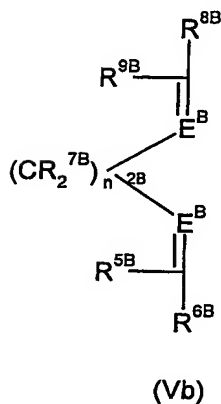
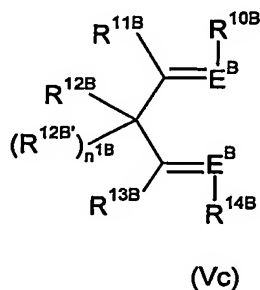
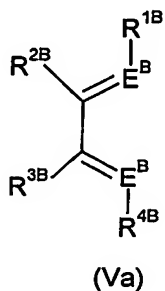
Dimethylsilandiyl-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)-zirkonumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-4-hydroazulenyl)zirkonumdichlorid und

40

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-4-hydroazulenyl)zirkoniumdichlorid.

Erfindungsgemäß geeignete Organoübergangsmetallverbindung D) sind auch Übergangsmetallkomplexe mit mindestens einem Liganden der allgemeinen Formeln (Va) bis (Ve),



- 25 wobei das Übergangsmetall ausgewählt ist aus den Elementen Ti, Zr, Hf, Sc, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Co, Ni, Pd, Pt oder ein Element der Seltenerd-Metalle ist. Bevorzugt sind hierbei Verbindungen mit Nickel, Eisen, Kobalt und Palladium als Zentralmetall.

- 30  $E^B$  ist ein Element der 15. Gruppe des Periodensystems der Elemente, bevorzugt N oder P, wobei N besonders bevorzugt ist. Die zwei oder drei Atome  $E^B$  in einem Molekül können dabei gleich oder verschieden sein.

Die Reste  $R^{1B}$  bis  $R^{19B}$ , die innerhalb eines Ligandsystems der Formel (Va) bis (Ve) gleich oder verschieden sein können, stehen dabei für folgende Gruppen:

35  $R^{1B}$  und  $R^{4B}$

unabhängig voneinander für Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste, bevorzugt sind dabei Kohlenwasserstoffreste bei denen das dem Element  $E^B$  benachbarte Kohlenstoffatom mindestens mit zwei Kohlenstoffatomen verbunden ist,

	$R^{2B}$ und $R^{3B}$	unabhängig voneinander für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste, wobei $R^{2B}$ und $R^{3B}$ auch zusammen ein Ringsystem bilden können, in dem auch ein oder mehrere Heteroatome vorhanden sein können,
5	$R^{6B}$ und $R^{8B}$	unabhängig voneinander für Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste,
10	$R^{5B}$ und $R^{9B}$	unabhängig voneinander für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste,
	wobei $R^{6B}$ und $R^{5B}$ bzw. $R^{8B}$ und $R^{9B}$ auch zusammen ein Ringsystem bilden können,	
15	$R^{7B}$	unabhängig voneinander für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste, wobei zwei $R^{7A}$ auch zusammen ein Ringsystem bilden können,
	$R^{10B}$ und $R^{14B}$	unabhängig voneinander für Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste,
20	$R^{11B}$ , $R^{12B}$ , $R^{12B'}$ und $R^{13B}$	unabhängig voneinander für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff oder substituierte Kohlenwasserstoffreste, wobei auch zwei oder mehr geminale oder vicinale Reste $R^{11B}$ , $R^{12B}$ , $R^{12B'}$ und $R^{13B}$ zusammen ein Ringsystem bilden können,
25	$R^{16B}$ und $R^{18B}$	unabhängig voneinander für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste,
30	$R^{16B}$ und $R^{17B}$	unabhängig voneinander für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste,
35	$R^{19B}$	für einen organischen Rest, der ein 5- bis 7-gliedriges substituiertes oder unsubstituiertes, insbesondere ungesättigtes oder aromatisches heterocyclisches Ringsystem bildet, insbesondere zusammen mit $E^B$ ein Pyridin-System,
	$n^{1B}$	für 0 oder 1, wobei für Verbindungen der Formel (Vc) für $n^{1B}$ gleich 0 negativ geladen ist und

n<sup>2B</sup>

für eine ganze Zahl zwischen 1 und 4, bevorzugt 2 oder 3.

Besonders geeignete Übergangsmetallkomplexe mit Liganden der allgemeinen Formeln (Va) bis (Vd) sind beispielsweise Komplexe der Übergangsmetalle Fe, Co, Ni, Pd oder Pt mit Liganden der Formel (Va). Besonders bevorzugt sind Diiminkomplexe des Ni oder Pd, z.B.:

- Di(2,6-di-i-propyl-phenyl)-2,3-dimethyldiazabutadien-palladiumdichlorid,
- Di(di-i-propyl-phenyl)-2,3-dimethyldiazabutadiennickeldichlorid,
- Di(2,6-di-i-propyl-phenyl)-2,3-dimethyldiazabutadienpalladiumdimethyl,
- 10 Di(2,6-di-i-propyl-phenyl)-2,3-dimethyldiazabutadiennickeldimethyl,
- Di(2,6-dimethyl-phenyl)-2,3-dimethyldiazabutadienpalladiumdichlorid,
- Di(2,6-dimethyl-phenyl)-2,3-dimethyldiazabutadiennickeldichlorid,
- Di(2,6-dimethyl-phenyl)-2,3-dimethyldiazabutadienpalladiumdimethyl,
- Di(2,6-dimethyl-phenyl)-2,3-dimethyldiazabutadiennickeldimethyl,
- 15 Di(2-methyl-phenyl)-2,3-dimethyldiazabutadienpalladiumdichlorid,
- Di(2-methyl-phenyl)-2,3-dimethyldiazabutadiennickeldichlorid,
- Di(2-methyl-phenyl)-2,3-dimethyldiazabutadienpalladiumdimethyl,
- Di(2-methyl-phenyl)-2,3-dimethyldiazabutadiennickeldimethyl,
- Diphenyl-2,3-dimethyldiazabutadienpalladiumdichlorid,
- 20 Diphenyl-2,3-dimethyldiazabutadiennickeldichlorid,
- Diphenyl-2,3-dimethyldiazabutadienpalladiumdimethyl,
- Diphenyl-2,3-dimethyldiazabutadiennickeldimethyl,
- Di(2,6-dimethyl-phenyl)-azanaphtenpalladiumdichlorid,
- Di(2,6-dimethyl-phenyl)-azanaphtennickeldichlorid,
- 25 Di(2,6-dimethyl-phenyl)-azanaphtenpalladiumdimethyl,
- Di(2,6-dimethyl-phenyl)-azanaphtennickeldimethyl,
- 1,1'-Dipyridylpalladiumdichlorid,
- 1,1'-Dipyridylnickeldichlorid,
- 1,1'-Dipyridylpalladiumdimethyl oder
- 30 1,1'-Dipyridylnickeldimethyl.

Besonders geeignete Verbindungen (Ve) sind solche, die in J. Am. Chem. Soc. 120, S. 4049 ff. (1998), J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1998, 849 beschrieben sind. Als bevorzugte Komplexe mit Liganden (Ve) lassen sich 2,6-Bis(imino)pyridyl-Komplexe der Übergangsmetalle Fe, Co, Ni, Pd oder Pt, insbesondere Fe einsetzen.

Als Organoübergangsmetallverbindung D) können auch Iminophenolat-Komplexe verwendet werden, wobei die Liganden beispielsweise ausgehend von substituierten oder unsubstituierten Salicylaldehyden und primären Aminen, insbesondere substituierten oder unsubstituierten Arylami-

nen, hergestellt werden. Auch Übergangsmetallkomplexe mit Pi-Liganden, die im Pi-System ein oder mehrere Heteroatome enthalten, wie beispielsweise der Boratabenzolligand, das Pyrrolylanion oder das Phospholyanion, lassen sich als Organoübergangsmetallverbindungen D) einsetzen.

5

Erfindungsgemäß geeignete Übergangsmetallverbindungen D) sind außerdem substituierte Monocyclopentadienyl-, Monoindenyl-, Monofluorenyl- oder Heterocyclopentadienylkomplexe von Chrom, Molybdän oder Wolfram, wobei mindestens einer der Substituenten am Cyclopentadienylring eine rigide, nicht nur ausschließlich über  $sp^3$  hybridisierte Kohlenstoff- oder Silicium-Atome gebundene Donorfunktion trägt. Die direkteste Verknüpfung zur Donorfunktion enthält dazu mindestens ein  $sp$  oder  $sp^2$  hybridisiertes Kohlenstoffatom, bevorzugt ein bis drei  $sp^2$  hybridisierte Kohlenstoffatome. Bevorzugt enthält die direkte Verknüpfung eine ungesättigte Doppelbindung, einen Aromaten oder bildet mit dem Donor ein partiell ungesättigtes oder aromatisches heterocyclisches System aus.

15

Der Cyclopentadienylring kann bei diesen Übergangsmetallverbindungen auch ein Heterocyclopentadienyl-Ligand sein, d.h. mindestens ein C-Atom kann auch durch ein Heteroatom aus der Gruppe 15 oder 16 ersetzt sein. In diesem Fall ist bevorzugt ein  $C_5$ -Ring-Kohlenstoffatom durch Phosphor ersetzt. Insbesondere ist der Cyclopentadienylring mit weiteren Alkylgruppen substituiert, welche auch einen fünf oder sechsgliedrigen Ring bilden können, wie z.B. Tetrahydroindenyl, Indenyl, Benzindenyl oder Fluorenyl.

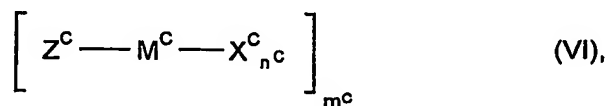
20

Als Donor kommen ein Element der 15. oder 16. Gruppe des Periodensystems enthaltende neutrale funktionelle Gruppen, z.B. Amin, Imin, Carboxamid, Carbonsäureester, Keton (Oxo), Ether, Thioketon, Phosphin, Phosphit, Phosphinoxid, Sulfonyl, Sulfonamid, oder unsubstituierte, substituierte oder kondensierte, partiell ungesättigte heterocyclische oder heteroaromatische Ringsysteme in Betracht.

25

Bevorzugt werden hierbei substituierte Monocyclopentadienyl-, Monoindenyl-, Monofluorenyl- oder Heterocyclopentadienylkomplexe der allgemeinen Formel (VI)

30



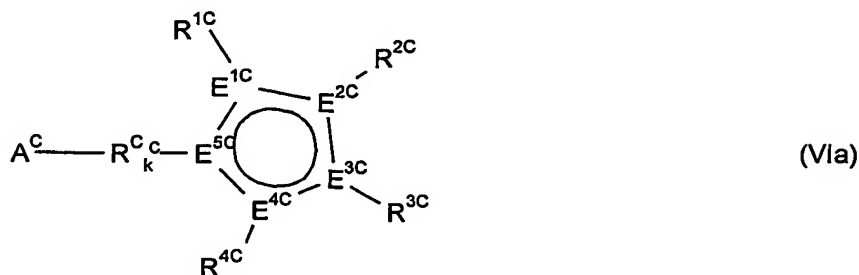
35

eingesetzt, worin

$M^C$  Chrom, Molybdän oder Wolfram bedeutet und

40

$Z^C$  durch die folgende allgemeine Formel (VIa)

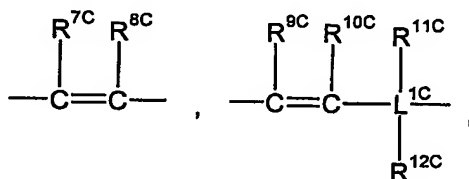


10 beschrieben ist, worin die Variablen folgende Bedeutung besitzen:

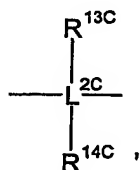
15  $E^{1C} - E^{5C}$  Kohlenstoff oder, für maximal ein Atom  $E^{1C}$  bis  $E^{5C}$ , Phosphor oder Stickstoff,

$A^C$   $-NR^{5C}R^{6C}$ ,  $-PR^{5C}R^{6C}$ ,  $-OR^{5C}$ ,  $-SR^{5C}$  oder ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, partiell ungesättigtes heterocyclisches oder heteroaromatisches Ringsystem,

20  $R^C$  eine der folgenden Gruppen:



und zusätzlich, falls  $A^C$  ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, partiell ungesättigtes heterocyclisches oder heteroaromatisches Ringsystem ist, auch



35 wobei

$L^{1C}, L^{2C}$  Silicium oder Kohlenstoff bedeutet,



- $k^C$  1 oder, wenn  $A^{1C}$  ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, partiell ungesättigtes heterocyclisches oder heteroaromatisches Ringsystem ist, auch 0 ist,
- 5  $X^C$  unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenyl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl,  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkylaryl,  $-NR^{15C}R^{16C}$ ,  $-OR^{15C}$ ,  $-SR^{15C}$ ,  $-SO_3R^{15C}$ ,  $-OC(O)R^{15C}$ ,  $-CN$ ,  $-SCN$ ,  $\beta$ -Diketonat,  $-CO$ ,  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$  oder sperrige nichtkoordinierende Anionen bedeuten,
- 10  $R^{1C} - R^{16C}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl,  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkylaryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest,  $SiR^{17C}_3$ , wobei die organischen Reste  $R^{1B}$ - $R^{16B}$  auch durch Halogene substituiert sein können und je zwei geminale oder vicinale Reste  $R^{1C}$ - $R^{16C}$  auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,
- 15  $R^{17C}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl,  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkylaryl, und je zwei geminale Reste  $R^{17C}$  auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,
- 20  $n^C$  1, 2 oder 3 und
- $m^C$  1, 2 oder 3 bedeuten.

Als Übergangsmetall  $M^C$  kommt insbesondere Chrom in Betracht.

- 25 Beispiele für Organoübergangsmetallverbindungen der Formel (VI) sind

- 1-(8-Chinoly)-2-methyl-4-methylcyclopentadienylchrom(III)dichlorid,  
 1-(8-Chinoly)-3-isopropyl-5-methylcyclopentadienylchrom(III)dichlorid,  
 1-(8-Chinoly)-3-tert. butyl-5-methylcyclopentadienylchrom(III)dichlorid,  
 30 1-(8-Chinoly)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienylchrom(III)dichlorid,  
 1-(8-Chinoly)tetrahydroindenylchrom(III)dichlorid,  
 1-(8-Chinoly)indenylchrom(III)dichlorid,  
 1-(8-Chinoly)-2-methylindenylchrom(III)dichlorid,  
 1-(8-Chinoly)-2-isopropylindenylchrom(III)dichlorid,  
 35 1-(8-Chinoly)-2-ethylindenylchrom(III)dichlorid,  
 1-(8-Chinoly)-2-tert. butylindenylchrom(III)dichlorid,  
 1-(8-Chinoly)benzindenylchrom(III)dichlorid,  
 1-(8-Chinoly)-2-methylbenzindenylchrom(III)dichlorid,  
 1-(8-(2-Methylchinoly))-2-methyl-4-methylcyclopentadienylchrom(III)dichlorid,

1-(8-(2-Methylchinolyl))-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienylchrom(III)dichlorid,  
 1-(8-(2-Methylchinolyl))tetrahydroindenylchrom(III)dichlorid,  
 1-(8-(2-Methylchinolyl))indenylchrom(III)dichlorid,  
 1-(8-(2-Methylchinolyl))-2-methylindenylchrom(III)dichlorid,  
 5 1-(8-(2-Methylchinolyl))-2-isopropylindenylchrom(III)dichlorid,  
 1-(8-(2-Methylchinolyl))-2-ethylindenylchrom(III)dichlorid,  
 1-(8-(2-Methylchinolyl))-2-tert.butylindenylchrom(III)dichlorid,  
 1-(8-(2-Methylchinolyl))-benzindenylchrom(III)dichlorid oder  
 1-(8-(2-Methylchinolyl))-2-methylbenzindenylchrom(III)dichlorid.

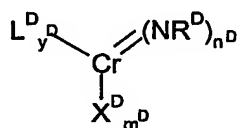
10

Die Herstellung funktioneller Cyclopentadienyl-Liganden ist seit langer Zeit bekannt. Verschiedene Synthesewege für diese Komplexliganden werden z.B. von M. Enders et. al. in Chem. Ber. (1996), 129, 459-463 oder P. Jutzi und U. Siemeling in J. Orgmet. Chem. (1995), 500, 175-185 beschrieben.

15

Die Metallkomplexe, insbesondere die Chromkomplexe, lassen sich auf einfache Weise erhalten, wenn man die entsprechenden Metallsalze wie z.B. Metallchloride mit dem Ligandanion umsetzt (z.B. analog zu den Beispielen in DE-A 197 10 615).

20 Erfindungsgemäß geeignete Übergangsmetallverbindungen D) sind außerdem Imidochromverbindungen der allgemeinen Formel (VII),



(VII)

25

worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

30  $\text{R}^{\text{D}}$   $\text{R}^{\text{1D}}\text{C}=\text{NR}^{\text{2D}}$ ,  $\text{R}^{\text{1D}}\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{R}^{\text{1D}}\text{C}=\text{O}(\text{OR}^{\text{2D}})$ ,  $\text{R}^{\text{1D}}\text{C}=\text{S}$ ,  $(\text{R}^{\text{1D}})_2\text{P}=\text{O}$ ,  $(\text{OR}^{\text{1D}})_2\text{P}=\text{O}$ ,  $\text{SO}_2\text{R}^{\text{1D}}$ ,  $\text{R}^{\text{1D}}\text{R}^{\text{2D}}\text{C}=\text{N}$ ,  $\text{NR}^{\text{1D}}\text{R}^{\text{2D}}$  oder  $\text{BR}^{\text{1D}}\text{R}^{\text{2D}}$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Alkyl}$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Cycloalkyl}$ ,  $\text{C}_2\text{-C}_{20}\text{-Alkenyl}$ ,  $\text{C}_6\text{-C}_{20}\text{-Aryl}$ ,  $\text{C}_7\text{-C}_{40}\text{-Alkylaryl}$ , Wasserstoff, falls dieser an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei die organischen Reste  $\text{R}^{\text{1D}}$  und  $\text{R}^{\text{2D}}$  auch inerte Substituenten tragen können,

35

$\text{X}^{\text{D}}$  unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod,  $-\text{NR}^{\text{3D}}\text{R}^{\text{4D}}$ ,  $-\text{NP}(\text{R}^{\text{3D}})_3$ ,  $-\text{OR}^{\text{3D}}$ ,  $-\text{OSi}(\text{R}^{\text{3D}})_3$ ,  $-\text{SO}_3\text{R}^{\text{3D}}$ ,  $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^{\text{3D}}$ ,  $\beta\text{-Diketonat}$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ , oder sperrige schwach oder nicht koordinierende Anionen,

40

$R^{1D} - R^{4D}$  unabhängig voneinander  $C_1-C_{20}$ -Alkyl,  $C_2-C_{20}$ -Alkenyl,  $C_6-C_{20}$ -Aryl,  $C_7-C_{40}$ -Alkylaryl, Wasserstoff, falls dieser an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei die organischen Reste  $R^{1D}$  bis  $R^{4D}$  auch inerte Substituenten tragen können,

5  $n^D$  1 oder 2,

$m^D$  1, 2 oder 3 ist, wobei  $m^{1D}$  entsprechend der Wertigkeit von Cr den Wert aufweist, bei dem der Metallocenkomplex der allgemeinen Formel (VII) ungeladen vorliegt,

10  $L^D$  ein neutraler Donor und

$y^D$  0 bis 3.

Solche Verbindungen und deren Herstellung sind z.B. in der WO 01/09148 beschrieben.

15

Weitere geeignete Organoübergangsmetallverbindungen D) sind Übergangsmetallkomplexe mit einem dreizähligen macrocyclischen Liganden wie

[1,3,5-Tri(methyl)-1,3,5-Triazacyclohexan]chromtrichlorid,

[1,3,5-Tri(ethyl)-1,3,5-Triazacyclohexan]chromtrichlorid,

20 [1,3,5-Tri(octyl)-1,3,5-Triazacyclohexan]chromtrichlorid,

[1,3,5-Tri(dodecyl)-1,3,5-Triazacyclohexan]chromtrichlorid und

[1,3,5-Tri(benzyl)-1,3,5-Triazacyclohexan]chromtrichlorid,

Als Komponente D) können auch Mischungen verschiedener Organoübergangsmetallverbindungen eingesetzt werden.

25

In einer bevorzugten Ausführungsform wird zur Herstellung des Katalysatorfeststoffs, der mit der Organoaluminiumverbindung E) in Kontakt gebracht wird, als weitere Komponente F) eine Lewis-Base eingesetzt. Geeignete Lewis-Basen F) weisen die allgemeine Formel (VIII) auf,

30



worin

35  $R^9$ ,  $R^{10}$  und  $R^{11}$  gleich oder verschieden sind und für ein Wasserstoffatom, eine  $C_1-C_{20}$ -Alkyl-,  $C_1-C_{20}$ -Halogenalkyl-,  $C_6-C_{40}$ -Aryl-,  $C_6-C_{40}$ -Halogenaryl-,  $C_7-C_{40}$ -Alkylaryl- oder  $C_7-C_{40}$ -Arylalkyl-Gruppe, stehen und zwei Reste oder alle drei Reste  $R^9$ ,  $R^{10}$  und  $R^{11}$  über  $C_2-C_{20}$ -Kohlenstoffeinheiten miteinander verbunden sein können, und

40

$M^2$  ein Element der 15. Gruppe des Periodensystems der Elemente ist.

Bevorzugt sind  $R^9$ ,  $R^{10}$  und  $R^{11}$   $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_6$ - $C_{40}$ -Aryl oder  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkylaryl. Besonders bevorzugt ist mindestens ein Rest  $R^9$ ,  $R^{10}$  oder  $R^{11}$  eine  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkyl-Gruppe, beispielsweise Benzyl.

$M^2$  ist bevorzugt Stickstoff oder Phosphor und insbesondere Stickstoff.

Beispiele für als Komponente F) eingesetzte Lewis-Base sind Methylamin, Anilin, Dimethylamin, Diethylamin, N-Methylanilin, Diphenylamin, Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Diethylanilin oder N,N-Dimethylcyclohexylamin. Besonders bevorzugte Lewis-Basen sind beispielsweise Benzylamin, N-Benzyl dimethylamin, N-Benzyl diethylamin, N-Benzylbutylamin, N-Benzyl-tert.-butylamin, N'-Benzyl-N,N-dimethylethylendiamin, N-Benzylethylendiamin, N-Benzylisopropylamin, N-Benzylmethylamin, N-Benzylethylamin, N-Benzyl-1-phenylethylamin, N-Benzyl-2-phenylethylamin oder N-Benzylpiperazin.

Erfindungsgemäß erfolgt das Verfahren zur Herstellung der Katalysatorfeststoffe, die mit der Organoaluminiumverbindung E) in Kontakt gebracht werden, durch Kontaktieren der Komponenten A) bis D) und gegebenenfalls F) in beliebiger Reihenfolge, wobei alle Komponenten einzeln nacheinander zugegeben werden können, es jedoch auch möglich ist, daß zunächst einzelne Komponenten miteinander gemischt werden und dann diese Mischungen mit anderen Mischungen und/oder Einzelkomponenten in Kontakt gebracht werden.

Eine bevorzugte Vorgehensweise bei der Kontaktierung besteht darin, die organische Verbindung mit mindestens einer aktiven Wasserstoff enthaltenden funktionellen Gruppe B) zunächst mit der Organometallverbindung C), mit einer Teilmenge der Organometallverbindung C) oder, beim Einsatz einer Mischung unterschiedlicher Organometallverbindungen, mit mindestens einem der Bestandteile der Komponente C) in Kontakt zu bringen.

Üblicherweise erfolgt die Zusammengabe der Komponenten in Gegenwart eines organischen Lösemittels, in dem der Träger A), die Umsetzungsprodukte des Trägers bzw. der entstehende Katalysatorfeststoff suspendiert sind. Geeignete Lösemittel sind aromatische oder aliphatische Lösemittel, wie beispielsweise Hexan, Heptan, Toluol oder Xylol oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenechlorid oder halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe wie o-Dichlorbenzol.

Die Zusammengabe der Komponenten erfolgt in der Regel bei Temperaturen im Bereich von  $-20^\circ\text{C}$  bis  $150^\circ\text{C}$  und bevorzugt im Bereich von  $0^\circ\text{C}$  bis  $100^\circ\text{C}$ . Wenn bei der Kontaktierung der Komponenten nicht alle gleichzeitig zusammengegeben werden, kann die Temperatur bei den

einzelnen Schritten der Zusammengabe jeweils gleich sein. Die Temperatur der einzelnen Schritte können sich jedoch auch unterscheiden.

Die Zeit, die man die in Kontakt gebrachten Komponenten miteinander reagieren läßt, beträgt in der Regel von 1 Minute bis 48 Stunden. Bevorzugt sind Reaktionszeiten von 10 Minuten bis 6 Stunden. Wenn die Kontaktierung der Komponenten schrittweise erfolgt, betragen die Reaktionszeiten für die einzelnen Schritte üblicherweise von 1 Minute bis 6 Stunden und bevorzugt von 10 Minuten bis 2 Stunden.

Das Molverhältnis von gegebenenfalls eingesetzter Lewis-Base F) zu Verbindung B) beträgt bevorzugt von 0,05:1 bis 2:1, insbesondere von 0,1:1 bis 1:1.

Das Molverhältnis von Organoübergangsmetallverbindung D) zu funktionellen Gruppen mit aktivem Wasserstoff der Verbindungen B) beträgt bevorzugt von 1:0,1 bis 1:1000 insbesondere von 1:1 bis 1:100.

Das nach der Zusammengabe der Komponenten A) bis D) und gegebenenfalls F) vorliegende Reaktionsprodukt kann ein Feststoff, ein feuchter Feststoff oder eine Suspension sein. Dieses Reaktionsprodukt kann als solches, gegebenenfalls mit weiteren Bestandteilen des Katalysatorsystems, im zweiten Schritt zur Herstellung der Katalysatorzusammensetzung, d.h. der Kontaktierung mit der Organoaluminiumverbindung E), eingesetzt werden. Üblicherweise wird das Reaktionsprodukt vorher aufgearbeitet, vorzugsweise durch Trocknen des Feststoffs. Der Feststoff kann zuvor, beispielsweise durch Filtration und/oder durch Waschen, von der flüssigen Phase abgetrennt werden. Es ist jedoch auch möglich, das Lösemittel lediglich durch Verdampfen abziehen. Die Trocknung erfolgt in der Regel bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur. Bevorzugt wird bei der Trocknung ein Vakuum angelegt. Der getrocknete Katalysatorfeststoff kann als solcher oder resuspendiert im zweiten Schritt zur Herstellung der Katalysatorzusammensetzung eingesetzt werden.

Im zweiten Schritt zur Herstellung der Katalysatorzusammensetzung wird der durch Kontaktieren der Komponenten A) bis D) und gegebenenfalls F) erhaltene Katalysatorfeststoff mit mindestens einer Organoaluminiumverbindung E) der allgemeinen Formel (I) in Kontakt gebracht.

In bevorzugten Organoaluminiumverbindungen E) der allgemeinen Formel (I) steht  $R^1$  für  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl und insbesondere für  $C_3$ - $C_{10}$ -Alkyl. Bevorzugte Organoaluminiumverbindungen E) der allgemeinen Formel (I) sind weiterhin solche in denen  $R^2$  und  $R^3$  Wasserstoff, Halogen oder  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl und insbesondere Wasserstoff oder  $C_3$ - $C_{10}$ -Alkyl bedeuten. Besonders bevorzugt sind Organoaluminiumverbindung E) der allgemeinen Formel (I) in denen  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  gleich sind und für  $C_3$ - $C_{10}$ -Alkyl stehen.

Es können auch Mischungen verschiedener Organoaluminiumverbindung E) der allgemeinen Formel (I) eingesetzt werden.

5 Besonders bevorzugte Organoaluminiumverbindung E) der allgemeinen Formel (I) sind Triisoprenaluminium, Tri-n-octylaluminium, Tri-n-hexylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Tri-isobutylaluminium, Tri-n-propylaluminium, Tri-iso-propylaluminium oder Mischungen davon.

10 Die Zeit, die man den durch Kontaktieren der Komponenten A) bis D) und gegebenenfalls F) erhaltenen Katalysatorfeststoff und die Organoaluminiumverbindung E) miteinander reagieren läßt, beträgt in der Regel von 0,5 Minuten bis 10 Stunden. Bevorzugt sind Reaktionszeiten von 1 Minute bis 2 Stunden. Die Kontrahierung erfolgt in der Regel bei Temperaturen im Bereich von -10°C bis 80°C und bevorzugt im Bereich von 15°C bis 75°C.

15 Es ist weiterhin möglich, den Katalysatorfeststoff vor oder nach dem Kontaktieren mit der Organoaluminiumverbindung E) zunächst mit  $\alpha$ -Olefinen, bevorzugt linearen  $C_2-C_{10}$ -1-Alkene und insbesondere mit Ethylen oder Propylen vorzupolymerisieren und dann den resultierenden vorpolymerisierten Katalysatorfeststoff bei der eigentlichen Polymerisation zu verwenden. Üblicherweise liegt das Massenverhältnis von bei der Vorpolymerisation eingesetztem Katalysatorfeststoff zu hinzupolymerisierten Monomeren im Bereich von 1:0,1 bis 1:200.

20 Weiterhin kann als Additiv während oder nach der Herstellung der Katalysatorzusammensetzung eine geringe Menge eines Olefins, bevorzugt eines  $\alpha$ -Olefins, beispielsweise Vinylcyclohexan, Styrol oder Phenyltrimethylvinylsilan, als modifizierende Komponente, ein Antistatikum oder eine geeignete inerte Verbindung wie eine Wachs oder Öl zugesetzt werden. Das molare Verhältnis von Additiven zu Organoübergangsmetallverbindung D) beträgt dabei üblicherweise von 1:1000 bis 1000:1, bevorzugt von 1:5 bis 20:1.

30 Die erfindungsgemäß hergestellten Katalysatorzusammensetzungen können als solche oder zusammen mit weiteren Komponenten als Katalysatorsysteme zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt werden. Falls die Katalysatorsysteme neben den erfindungsgemäß hergestellten Katalysatorzusammensetzungen weitere Komponenten enthalten, enthalten sie bevorzugt als Komponente G) mindestens einen Scavenger. Unter dem Ausdruck Scavenger ist hierbei erfindungsgemäß eine Organometallverbindung zu verstehen, die man den bei der Polymerisation eingesetzten Monomeren zusetzt, bevor man diese mit der aus den Komponenten A) bis E) und gegebenenfalls F) hergestellten Katalysatorzusammensetzung in Kontakt bringt. Geeignete Organometallverbindungen G) sind insbesondere Organometallverbindungen der allgemeinen Formel (III), d.h. die zur Herstellung des Katalysatorfeststoffs verwendeten Organometallverbindungen C) dienen auch als Scavenger G), wobei bevorzugte Organometallverbindungen C) auch bevorzugte Scavenger G) sind.

Die Polymerisation kann in bekannter Weise in Masse, in Suspension, in der Gasphase oder in einem überkritischen Medium in den üblichen, für die Polymerisation von Olefinen verwendeten Reaktoren durchgeführt werden. Sie kann diskontinuierlich oder bevorzugt kontinuierlich in einer oder mehreren Stufen erfolgen. Es kommen Lösungsverfahren, Suspensionsverfahren, gerührte Gasphasenverfahren oder Gasphasenwirbelschichtverfahren in Betracht. Als Lösemittel oder Suspensionsmittel können inerte Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Iso-Butan, oder aber die Monomeren selbst verwendet werden.

Die Polymerisationen kann bei Temperaturen im Bereich von -60 bis 300°C und Drücken im Bereich von 0,5 bis 3000 bar durchgeführt werden. Bevorzugt sind Temperaturen im Bereich von 50 bis 200°C, insbesondere von 60 bis 100°C, und Drücke im Bereich von 5 bis 100 bar insbesondere von 15 bis 70 bar. Die mittleren Verweilzeiten betragen dabei üblicherweise von 0,5 bis 5 Stunden, bevorzugt von 0,5 bis 3 Stunden. Es können bei der Polymerisation auch Molmassenregler, beispielsweise Wasserstoff, oder übliche Zuschlagstoffe wie Antistatika mitverwendet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Katalysatorzusammensetzungen zur Olefinpolymerisation zeichnet sich dadurch aus, daß Katalysatorsysteme mit einer hohen Aktivität zugänglich werden, ohne daß es Einbußen bei der Polymermorphologie gibt.

#### Beispiele

##### Beispiel 1

##### a) Herstellung des Katalysatorfeststoffs

1 ml einer 20 gew.-%igen Lösung von Trimethylaluminium in einem hochsiedenden entaromatisierten Kohlenwasserstoff-Gemisch wurden bei Raumtemperatur in 13 ml Toluol mit 1,5 g Bis(pentafluorphenyl)borinsäure umgesetzt. Nach einer Stunde Rühren wurde die Lösung zu einer Suspension von 0,3 ml Dimethylbenzylamin und 1,5 g Kieselgel (XPO 2107 der Fa. Grace) in 30 ml Toluol gegeben. Nach einer Stunde Rühren wurde die überstehende Lösung durch Filtration abgetrennt, der Feststoff zweimal mit 20 ml Toluol gewaschen und dann bei 50°C im Vakuum getrocknet. Nach Resuspendieren in 10 ml Toluol erfolgte die Zugabe einer Lösung von 50 mg Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)indenyl)zirkoniumdichlorid, 0,25 ml einer 20 gew.-%igen Lösung von Triethylaluminium in einem hochsiedenden entaromatisierten Kohlenwasserstoff-Gemisch und 0,44 ml einer 20 gew.-%igen Lösung von Triisobutylaluminium in einem hochsiedenden entaromatisierten Kohlenwasserstoff-Gemisch. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wurde der Feststoff im Vakuum bei 50°C getrocknet.

## b) Aktivierung

55 mg des in Beispiel 1a) hergestellten Katalysatorfeststoffs wurden mit 10 ml Heptan und 8 ml einer 20 gew.-%igen Lösung von Triisobutylaluminium in einem hochsiedenden entaromatisierten Kohlenwasserstoff-Gemisch versetzt und für 10 Minuten bei 20°C gerührt.

## c) Polymerisation

Ein trockener 5 l-Reaktor wurde zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und dann mit 3 l flüssigem Propylen und 1,5 Normliter Wasserstoff gefüllt. Anschließend wurde die in Beispiel 1b) hergestellte Suspension der Katalysatorzusammensetzung ohne weitere Aufarbeitung über eine Schleuse in den Reaktor gegeben, wobei mit 10 ml Heptan nachgespült wurde. Das Reaktionsgemisch wurde auf die Polymerisationstemperatur von 65°C aufgeheizt und 1 Stunde polymerisiert. Es resultierten 750 g pulverförmiges Polypropylen. Dies entspricht einer Produktivität von 13,6 kg PP/g Katalysatorfeststoff.

## Vergleichsbeispiel

Ein trockener 5 l-Reaktor wurde zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und dann mit 3 l flüssigem Propylen gefüllt und 1,5 Normliter Wasserstoff gefüllt. Dazu wurden 8 ml einer 20 gew.-%igen Lösung von Triisobutylaluminium in einem hochsiedenden entaromatisierten Kohlenwasserstoff-Gemisch zugegeben und es wurde 15 Minuten gerührt. Anschließend wurden 55 mg des im Beispiel 1a) hergestellten Katalysatorfeststoffs in 10 ml Heptan suspendiert, und über eine Schleuse in den Reaktor gegeben, wobei mit 10 ml Heptan nachgespült wurde. Das Reaktionsgemisch wurde auf die Polymerisationstemperatur von 65°C aufgeheizt und 1 Stunde polymerisiert. Es resultierten 374 g pulverförmiges Polypropylen. Dies entspricht einer Produktivität von 6,8 kg PP/g Katalysatorfeststoff.

## Beispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurden bei der Herstellung des Katalysatorfeststoffs als Metallocen 42 mg Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl)indenyl)zirkoniumdichlorid und anstelle von Triethylaluminium und Triisobutylaluminium 0,32 ml einer 20 gew.-%igen Lösung von Trimethylaluminium in einem hochsiedenden entaromatisierten Kohlenwasserstoff-Gemisch eingesetzt.

Es resultierten 870 g pulverförmiges Polypropylen. Dies entspricht einer Produktivität von 14,1 kg PP/g Katalysatorfeststoff.

## Beispiel 3



Beispiel 2 wurde wiederholt, jedoch wurden bei der Aktivierung 12 ml der 20 gew.-%igen Lösung von Triisobutylaluminium in einem hochsiedenden entaromatisierten Kohlenwasserstoff-Gemisch eingesetzt.

5 Es resultierte eine Produktivität von 15,8 kg PP/g Katalysatorfeststoff.

Beispiel 4

Beispiel 2 wurde wiederholt, jedoch wurde die Polymerisation ohne Wasserstoff durchgeführt.

10

Es resultierte eine Produktivität von 8,6 kg PP/g Katalysatorfeststoff.

Beispiel 5

15 Beispiel 2 wurde wiederholt, jedoch wurden bei der Aktivierung 12,9 ml einer 20 gew.-%igen Lösung von Tri-*n*-octylaluminium in Hexan eingesetzt.

Es resultierte eine Produktivität von 7,23 kg PP/g Katalysatorfeststoff.

20 Beispiel 6

Beispiel 2 wurde wiederholt, jedoch wurden bei der Aktivierung lediglich 6 ml der 20 gew.-%igen Lösung von Triisobutylaluminium in einem hochsiedenden entaromatisierten Kohlenwasserstoff-Gemisch verwendet und die verbleibenden 2 ml wurden bei der Polymerisation als Scavenger eingesetzt, wobei man die 2 ml der Triisobutylaluminium-Lösung in den mit flüssigem Propylen und Wasserstoff gefüllten Reaktor gab und vor der Zugabe der Katalysatorzusammensetzung 15 Minuten rührte.

25

Es resultierte eine Produktivität von 15,5 kg PP/g Katalysatorfeststoff.

30

35

40

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Katalysatorzusammensetzung zur Olefinpolymerisation, bei dem man in einem ersten Schritt durch Kontaktieren von

- A) mindestens einem Träger,  
B) mindestens einer organischen Verbindung mit mindestens einer aktiven Wasserstoff enthaltenden funktionellen Gruppe,  
C) mindestens eine Organometallverbindung und  
D) mindestens einer Organoübergangsmetallverbindung

einen Katalysatorfeststoff herstellt, diesen dann in einem zweiten Schritt mit

- E) mindestens einer Organoaluminiumverbindung der allgemeinen Formel (I)



in der

$\text{R}^1$   $\text{C}_1\text{-C}_{10}\text{-Alkyl}$ ,  $\text{C}_6\text{-C}_{15}\text{-Aryl}$ , Halogen- $\text{C}_1\text{-C}_{10}\text{-Alkyl}$ , Halogen- $\text{C}_6\text{-C}_{15}\text{-Aryl}$ ,  $\text{C}_7\text{-C}_{40}\text{-Arylalkyl}$ ,  $\text{C}_7\text{-C}_{40}\text{-Alkylaryl}$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_{10}\text{-Alkoxy}$  oder Halogen- $\text{C}_7\text{-C}_{40}\text{-Alkylaryl}$ , Halogen- $\text{C}_7\text{-C}_{40}\text{-Arylalkyl}$  oder Halogen- $\text{C}_1\text{-C}_{10}\text{-Alkoxy}$  ist und

$\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen,  $\text{C}_1\text{-C}_{10}\text{-Alkyl}$ ,  $\text{C}_6\text{-C}_{15}\text{-Aryl}$ , Halogen- $\text{C}_1\text{-C}_{10}\text{-Alkyl}$ , Halogen- $\text{C}_6\text{-C}_{15}\text{-Aryl}$ ,  $\text{C}_7\text{-C}_{40}\text{-Arylalkyl}$ ,  $\text{C}_7\text{-C}_{40}\text{-Alkylaryl}$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_{10}\text{-Alkoxy}$  oder Halogen- $\text{C}_7\text{-C}_{40}\text{-Alkylaryl}$ , Halogen- $\text{C}_7\text{-C}_{40}\text{-Arylalkyl}$  oder Halogen- $\text{C}_1\text{-C}_{10}\text{-Alkoxy}$  bedeuten,

in Kontakt bringt und diese Mischung dann ohne weitere Aufarbeitung zur Polymerisation einsetzt.

2. Verfahren zur Herstellung einer Katalysatorzusammensetzung zur Olefinpolymerisation nach Anspruch 1, bei dem man den durch Kontaktieren der Komponenten A), B), C) und D)

erhaltenen Katalysatorfeststoff und die Organoaluminiumverbindung E) für eine Dauer von 0,5 min bis 10 h bei einer Temperatur von  $-10^{\circ}\text{C}$  bis  $80^{\circ}\text{C}$  miteinander in Kontakt bringt, bevor das Reaktionsprodukt zur Polymerisation eingesetzt wird.

- 5     3.     Verfahren zur Herstellung einer Katalysatorzusammensetzung zur Olefinpolymerisation nach Anspruch 1 oder 2, bei dem man zur Herstellung des Katalysatorfeststoffs, der mit der Organoaluminiumverbindung E) in Kontakt gebracht wird, zusätzlich zu den Komponenten A), B), C) und D) noch

- 10         F)     mindestens eine Lewis-Base

verwendet.

- 15     4.     Verfahren zur Herstellung einer Katalysatorzusammensetzung zur Olefinpolymerisation nach den Ansprüchen 1 bis 3, bei dem in der allgemeinen Formel (I) der Organoaluminiumverbindung E)  $\text{R}^1$  ein  $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ -Alkyl ist und  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  Wasserstoff oder ein  $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ -Alkyl sind.

- 20     5.     Katalysatorsystem zur Polymerisation von Olefinen, enthaltend eine nach den Ansprüchen 1 bis 4 hergestellte Katalysatorzusammensetzung.

6.     Katalysatorsystem zur Polymerisation von Olefinen nach Anspruch 5, enthaltend zusätzlich als Scavenger, mit dem die Monomere in Kontakt gebracht werden, bevor sie mit der nach den Ansprüchen 1 bis 4 hergestellten Katalysatorzusammensetzung in Kontakt kommen,

- 25         G)     mindestens eine weitere Organometallverbindung.

7.     Verwendung einer nach den Ansprüchen 1 bis 4 hergestellten Katalysatorzusammensetzung zur Polymerisation von Olefinen.

- 30     8.     Verwendung eines Katalysatorsystems nach Anspruch 5 oder 6 zur Polymerisation von Olefinen.

9.     Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, bei dem man eine nach den Ansprüchen 1 bis 4 hergestellte Katalysatorzusammensetzung einsetzt.

- 35     10.    Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, bei dem man ein Katalysatorsystem nach Anspruch 5 oder 6 einsetzt.

## Verfahren zur Herstellung von Katalysatorzusammensetzungen mit verbesserter Aktivität

### Zusammenfassung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Katalysatorzusammensetzung zur Olefinpolymerisation, bei dem man in einem ersten Schritt durch Kontaktieren von

A) mindestens einem Träger,

10 B) mindestens einer organischen Verbindung mit mindestens einer aktiven Wasserstoff enthaltenden funktionellen Gruppe,

C) mindestens eine Organometallverbindung und

15 D) mindestens einer Organoübergangsmetallverbindung

einen Katalysatorfeststoff herstellt, diesen dann in einem zweiten Schritt mit

E) mindestens einer Organoaluminiumverbindung

20

in Kontakt bringt und die Mischung dann ohne weitere Aufarbeitung zur Polymerisation einsetzt.

Außerdem betrifft die Erfindung Katalysatorsysteme zur Polymerisation von Olefinen, enthaltend solche Katalysatorzusammensetzungen, die Verwendung der Katalysatorzusammensetzungen bzw. der Katalysatorsysteme zur Polymerisation von Olefinen und Verfahren zur Polymerisation von Olefinen.

25

30

35

40